

УДК 519.6

В.Дейнека¹ докт. фіз.-мат.наук; М.Петрик², канд. техн. наук;
Д.Михалик²

¹Інститут кібернетики ім. В.М.Глушкова НАН України

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

МОДЕЛЮВАННЯ ТА КОЕФІЦІЄНТНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ АДСОРБЦІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В НЕОДНОРІДНОМУ КАТАЛІТИЧНОМУ СЕРЕДОВИЩІ З ВИКОРИСТАННЯМ СХЕМИ КРАНКА-НІКОЛСОНА

Резюме. Побудовано чисельний розв'язок моделі адсорбційного масопереносу в неоднорідному середовищі частинок мікропористої структури та побудовано функціонал нев'язки для задачі ідентифікації кінетичних параметрів однокомпонентного адсорбційного масопереносу в неоднорідному середовищі. Проведено процедуру ідентифікації з використанням експериментальних даних процесу адсорбції гексану, в результаті чого отримано профілі коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового простору. На основі ідентифікованих значень здійснено процедуру моделювання кінетики масопереносу та виконано їх порівняння із результатами натурних експериментів.

Ключові слова: модель адсорбційного масопереносу, чисельні методи, неоднорідне середовище, дифузійні процеси, ідентифікація, схема Кранка-Ніколсона.

V.Deineka, M.Petryk, D.Mykhalyk

MODELING AND IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETERS FOR MONODIFFUSION ADSORPTION MASS TRANSFER IN HETEROGENEOUS MEDIUM WITH USE OF CRANK-NICOLSON SCHEME

The summary. Algorithm of numerical solution of adsorption mass transfer model in heterogeneous medium of microporous particles has been built. Functional-residual for kinetic parameters identification problem in heterogeneous medium has been developed. Identification procedure with use of experimental results of hexane adsorption has been conducted and diffusion coefficient profiles for intraparticle space has been obtained. Modeling of mass transfer kinetic and comparison of modeling and experimental results based on identified values has been made.

Key words: model of adsorption mass transfer, numerical methods, heterogeneous medium, diffusion processes, identification, crank-nicolson scheme.

Вступ. Методи керування станом багатокомпонентних систем, до яких можна віднести адсорбційний перенос у нанопористих середовищах, є основою їх моделювання та ідентифікації. Широке використання мікро- і нанопористих каталітичних середовищ, зокрема цеолітів, у багатьох галузях промисловості та народного господарства вимагає детального вивчення внутрішньої кінетики адсорбційних процесів, що мають в них місце і є важливою науковою проблемою. Мікропористі середовища є багаторівневими системами пор, з яких можна виділити підсистему мікро- і нанопор з високим ступенем адсорбційної місткості й низьким ступенем проникнення дифузійного (intraparticle space) та підсистему макропор і порожнин між частинками з низьким рівнем місткості й високою швидкістю проникнення (interparticle space) [1–5].

Питання математичного моделювання дворівневого адсорбційного масопереносу в каталітичних середовищах частинок мікропористої структури розглянуто у працях авторів [6–12], окрім того, ці питання досліджували в працях [13–15]. Проте все ще важливим залишається питання ідентифікації внутрішніх кінетичних параметрів процесів адсорбції, зокрема в неоднорідних середовищах.

Мета даної роботи – для математичної моделі адсорбційного масопереносу в неоднорідному середовищі частинок мікропористої структури отримати її чисельний розв’язок з використанням різницевої схеми Кранка-Ніколсона, побудувати функціонал нев’язки на основі теорії оптимального управління станом складних систем [16–18]. Також із використанням результатів експериментальних досліджень [5] здійснити ідентифікацію параметрів внутрішньої кінетики переносу й отримати розподіли значень коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового масопереносу в пористих середовищах.

Математичну модель однокомпонентного адсорбційного масопереносу в неоднорідному середовищі можна описати за допомогою такої крайової задачі:

побудувати обмежений в області $I_m = \left\{ t > 0, r \in (0, R), z \in \bigcup_{m=1}^{n+1} (l_{m-1}, l_m); l_0 = 0; l_{m+1} \equiv l < \infty \right\}$

розв’язок системи рівнянь у частинних похідних [9, 10]

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = D_{\text{inter}_m} \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \frac{3(1 - \varepsilon_{\text{inter}})}{\varepsilon_{\text{inter}}} \frac{D_{\text{intra}}}{R} \left(\frac{\partial q_m}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} = D_{\text{intra}_m} \left(\frac{\partial^2 q_m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_m}{\partial r} \right) \quad (2)$$

з нульовими початковими умовами

$$c_m(t, z)|_{t=0} = 0; \quad q_m(t, r, z)|_{t=0} = 0; \quad (3)$$

крайовими умовами

$$c_{n+1}(t, z)|_{z=l} = c_{\infty, n+1}; \quad q_m(t, r, z)|_{r=R} = K_m \cdot c_m(z, t); \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial z}(t, z) \Big|_{z=0} = 0, \quad \frac{\partial q_m}{\partial r}(t, r, z) \Big|_{r=0} = 0 \quad (5)$$

і умовами контакту по змінній z

$$\left[c_k(t, z) - c_{k+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_k} = 0; \quad \left[\frac{\partial}{\partial z} c_k(t, z) - \frac{\partial}{\partial z} c_{k+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_k} = 0, \quad m = \overline{1, n}. \quad (6)$$

Чисельний розв’язок задачі. Введемо в області I_m рівномірну ортогональну

сітку $I_m^* = \left\{ (t_k, z_i, r_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, k = \overline{1, N}; z_i = i \cdot \Delta z, i = \overline{1, M}; r_{ij} = j \cdot \Delta r, j = \overline{1, L}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta z = \frac{z}{M}, \Delta r = \frac{r}{L} \right\}$

(рис.1), і апроксимуємо рівняння системи (1)–(6) із використанням різницевої схеми Кранка-Ніколсона (де $N, M, L \in \mathbb{N}$ – параметри розбиття області; $\Delta t, \Delta z, \Delta r$ – крок сітки по змінних t, Z, X відповідно; $m = \overline{1, n+1}$) [19]. У результаті отримаємо

$$\frac{C_{m_i}^{k+1} - C_{m_i}^k}{\Delta t} = \frac{D_{\text{inter}}}{2 \cdot \ell^2} \left[\frac{C_{m_{i+1}}^{k+1} - 2 \cdot C_{m_i}^{k+1} + C_{m_{i-1}}^{k+1}}{(\Delta Z)^2} + \frac{C_{m_{i+1}}^k - 2 \cdot C_{m_i}^k + C_{m_{i-1}}^k}{(\Delta Z)^2} \right] -$$

$$- \Gamma_m \left[\frac{I}{2} \left[\frac{N_{m_{iL}}^{k+1} - N_{m_{iL-2}}^{k+1}}{\Delta X} + \frac{N_{m_{iL}}^k - N_{m_{iL-2}}^k}{\Delta X} \right] + \frac{I}{2} [N_{m_{iL}}^{k+1} + N_{m_{iL}}^k] \right]$$

$$\frac{N_{m_{ij}}^{k+1} - N_{m_{ij}}^k}{\Delta t} = \frac{D_{\text{intra}}}{2R^2} \left[\frac{N_{m_{ij+1}}^{k+1} - 2 \cdot N_{m_{ij}}^{k+1} + N_{m_{ij-1}}^{k+1}}{(\Delta X)^2} + \frac{N_{m_{ij+1}}^k - 2 \cdot N_{m_{ij}}^k + N_{m_{ij-1}}^k}{(\Delta X)^2} \right], \quad (8)$$

де $C_{m_i}^k$ – концентрація в міжчастинковому просторі для i -го вузла k -го часового шару в m -ному сегменті неоднорідного середовища; $N_{m_{ij}}^k$ – концентрація у внутрішньочастинковому просторі для j -го вузла k -го часового шару в m -ному сегменті неоднорідного середовища ($Q_m = \frac{N_m}{X}$).

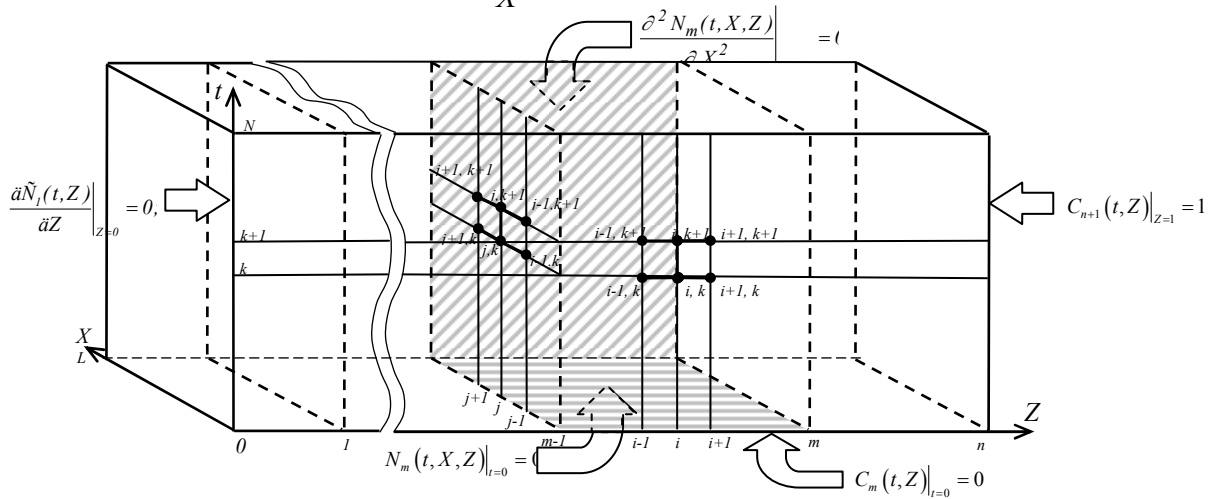


Рисунок 1. Сіткова область зі шаблоном різницевої схеми Кранка-Ніколсона для неоднорідного каталітичного середовища

Виконавши над отриманими системами (7)–(8) ряд перетворень та заміни, отримаємо системи такого вигляду:

$$a_m^c \cdot C_{m_{i-1}}^{k+1} + d_m^c \cdot C_{m_i}^{k+1} + b_m^c \cdot C_{m_{i+1}}^{k+1} = f_m^c, \quad (9)$$

$$a_m^q \cdot N_{m_{ij-1}}^{k+1} + d_m^q \cdot N_{m_{ij}}^{k+1} + b_m^q \cdot N_{m_{ij+1}}^{k+1} = f_m^q, \quad (10)$$

де: $a_m^c = \sigma_{l_m}$; $a_m^q = \sigma_{2_m}$; $b_m^c = \sigma_{l_m}$; $b_m^q = \sigma_{2_m}$; $d_m^c = -(l + 2 \cdot \sigma_{l_m})$; $d_m^q = -(l + 2 \cdot \sigma_{2_m})$;

$$\sigma_{l_m} = \frac{\Delta t}{(\Delta Z)^2} \cdot \frac{D_{\text{inter}_m}}{2 \cdot \ell^2}; \quad \sigma_{2_m} = \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} \cdot \frac{D_{\text{intra}_m}}{2 \cdot R^2}, \quad \bar{N}_{m_i}^{k+1} = \Gamma_m \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[(l + \Delta x) (N_{m_{iL}}^{k+1} + N_{m_{iL}}^k) - (N_{m_{iL-2}}^{k+1} + N_{m_{iL-2}}^k) \right]$$

$$f_m^c = \sigma_{l_m} \cdot (2 \cdot C_{m_i}^k - C_{m_{i+1}}^k - C_{m_{i-1}}^k) - C_{m_i}^k + \bar{N}_{m_i}^{k+1}; \quad f_m^q = \sigma_{2_m} \cdot (2 \cdot N_{m_{ij}}^k - N_{m_{ij+1}}^k - N_{m_{ij-1}}^k) - N_{m_{ij}}^k.$$

Міжчастинковий простір. Аби відшукати значення концентрації в міжчастинковому просторі для $(k+1)$ -го часового шару m -го сегмента неоднорідного каталітичного середовища за відомими значеннями концентрацій на k -му шарі, необхідно розв'язати систему рівнянь (9) для $i = 1, M$.

Відповідно до алгоритму Томаса, значення концентрації в i -му та j -му вузлах $(k+1)$ -го часового шару знайдемо за формулами

$$C_{m_i}^{k+1} = \alpha_{m_i}^c \cdot C_{m_{i+1}}^{k+1} + \beta_{m_i}^c; \quad (11)$$

$$N_{m_{ij}}^{k+1} = \alpha_{m_{ij}}^q \cdot N_{m_{ij+1}}^{k+1} + \beta_{m_{ij}}^q, \quad (12)$$

де $\alpha_{m_i}^c, \beta_{m_i}^c$ – коефіцієнти, значення яких при $i = \overline{2, M-1}$ $m = \overline{1, n}$ визначимо із співвідношень

$$\alpha_{m_i}^c = -\frac{b_m^c}{a_m^c \cdot \alpha_{m_{i-1}}^c + d_m^c}, \quad \beta_{m_i}^c = \frac{f_{m_i}^c + \beta_{m_i}^c}{a_m^c \cdot \alpha_{m_{i-1}}^c + d_m^c}. \quad (13)$$

Виходячи з крайової умови (5) задачі, відповідно до якої $C_{l_0}^{k+1} = C_{l_2}^{k+1}$, знайдемо значення коефіцієнтів $\alpha_{l_1}^c, \beta_{l_1}^c$ для першого вузла першого сегмента ($m = 1$) неоднорідного середовища

$$\alpha_{l_1}^c = -\frac{b_{l_1}^c + a_{l_1}^c}{d_{l_1}^c}; \quad \beta_{l_1}^c = \frac{f_{l_1}^c}{a_{l_1}^c}. \quad (14)$$

Використавши першу крайову умову (4), знайдемо значення концентрації для $(M-1)$ -го вузла останнього ($m = n+1$) сегмента неоднорідного середовища

$$C_{n+1M-1}^{k+1} = \frac{f_{n+1M-1} - a_{n+1M-1} \cdot \beta_{n+1M-2} - b_{n+1M-1}}{a_{n+1M-1} \cdot \alpha_{n+1M-2} + d_{n+1M-1}}. \quad (15)$$

Для знаходження взаємозв'язків між окремими сегментами неоднорідного (n -сегментного) середовища, використовуємо умови контакту (6) задачі, які з урахуванням вибраної різницевої схеми набудуть вигляду

$$C_{mM}^{k+1} = C_{m+1l_1}^{k+1} + (C_{m+1l_1}^k - C_{mM}^k); \quad (16)$$

$$C_{m+1l_2}^{k+1} - C_{m+1l_0}^{k+1} = C_{mM+1}^{k+1} - C_{mM-1}^{k+1} + (C_{mM+1}^k - C_{mM-1}^k + C_{m+1l_2}^k - C_{m+1l_0}^k). \quad (17)$$

Записавши рівняння (9) для випадків межі сегментів, тобто для останнього вузла в m -му сегменті та для першого вузла $(m+1)$ -го сегмента ($1 \leq m < n+1$), отримаємо

$$a_m^c \cdot C_{mM-1}^{k+1} + d_m^c \cdot C_{mM}^{k+1} + b_m^c \cdot C_{mM+1}^{k+1} = f_{mM}^c; \quad (18)$$

$$a_{m+1}^c \cdot C_{m+1l_0}^{k+1} + d_{m+1}^c \cdot C_{m+1l_1}^{k+1} + b_{m+1}^c \cdot C_{m+1l_2}^{k+1} = f_{m+1l_1}^c. \quad (19)$$

Знайшовши значення концентрації в C_{mM-1}^{k+1} вузлі з (11), а значення в C_{mM+1}^{k+1} з (18) та підставивши отримані вирази в умову контакту (17), з урахуванням (16), виразимо невідоме значення концентрації у вузлі $C_{m+1l_0}^{k+1}$ через значення C_{mM}^{k+1} , $C_{m+1l_1}^{k+1}$ та $C_{m+1l_2}^{k+1}$:

$$C_{m+1l_0}^{k+1} = C_{m+1l_2}^{k+1} + \Theta_m^{k+1} \cdot C_{m+1l_1}^{k+1} + \Psi_m^{k+1}, \quad (20)$$

де
$$\Theta_m^{k+1} = \left[\frac{1}{b_m^c} a_m^c \cdot \alpha_{mM-1}^c + \frac{d_m^c}{b_m^c} + \alpha_{mM-1}^c \right];$$

$$\Psi_m^{k+1} = \left[\frac{1}{b_m^c} a_m^c \cdot \alpha_{mM-1}^c + \frac{d_m^c}{b_m^c} + \alpha_{mM-1}^c \right] \times (C_{m+l_0}^k - C_{mM}^k) +$$

$$+ \left[\frac{1}{b_m^c} (a_m^c \beta_{mM-1}^c - f_{mM}^c) - \beta_{mM-1}^c \right] + (C_{mM+1}^k - C_{mM-1}^k + C_{m+l_2}^k - C_{m+l_0}^k).$$

Підставляючи отриманий вираз в умову контакту, знайдемо, що

$$C_{m+l_1}^{k+1} = \frac{b_{m+l_1}^c + a_{m+l_1}^c}{a_{m+l_1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+l_1}^c} C_{m+l_2}^{k+1} + \frac{f_{m+l_1}^c - a_{m+l_1}^c \Psi_m^{k+1}}{a_{m+l_1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+l_1}^c}, \quad (21)$$

звідки отримаємо вирази для обчислення значень коефіцієнтів $\alpha_{m+l_1}^c$, $\beta_{m+l_1}^c$ для $(m+1)$ -го сегмента середовища через значення коефіцієнта m -го сегмента

$$\alpha_{m+l_1}^c = \frac{b_{m+l_1}^c + a_{m+l_1}^c}{a_{m+l_1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+l_1}^c}; \quad \beta_{m+l_1}^c = \frac{f_{m+l_1}^c - a_{m+l_1}^c \Psi_m^{k+1}}{a_{m+l_1}^c \Theta_m^{k+1} + d_{m+l_1}^c}. \quad (22)$$

Вибір функціонала нев'язки. Вважаємо, що коефіцієнти дифузії D_{inter_m} , D_{intra_m} задачі (1)-(6) невідомі, але на поверхнях D відомі є сліди розв'язків (концентрацій).

$$c_m(t, z)|_D = f_m(t, z)|_D, \quad \bar{q}_m(t, z)|_D = g_m(t, z)|_D, \quad (23)$$

де $\bar{q}_m(t, 0, z) = \frac{1}{R} \int_0^R q_m(t, r, z) dr$ – усереднене значення концентрації дифундованої

компоненти в мікропорах частинки, зосереджене в її центрі $r = 0$.

Таким чином, отримуємо задачу (1)–(5), (8), що полягає в знаходженні функцій $D_{\text{intra}} \in D$, $D_{\text{inter}} \in D$, де $D = \{v(t, z): v|_z \in C(z), v > 0\}$.

Функціонал нев'язки, що визначає величину відхилення шуканого розв'язку від слідів розв'язку на поверхні D , запишемо у вигляді [17]

$$J(D_{\text{inter}_m}, D_{\text{intra}_m}) = \frac{1}{2} \int_0^T \left(\|c_m(\tau, z, D_{\text{inter}_m}, D_{\text{intra}_m}) - f\|_{L_2(D)}^2 + \|\bar{q}_m(\tau, 0, D_{\text{inter}_m}, D_{\text{intra}_m}) - g_m\|_{L_2(D)}^2 \right) d\tau, \quad (24)$$

де $\|\varphi\|_{L_2(D)}^2 = \int_D \varphi^2 dD$ – квадрат норми. В даному випадку $\|\varphi\|_{L_2(D)} = |\varphi(t, z)|_{z=D}$.

Спряжена крайова задача. Застосовуючи принцип Лагранжа до розширеного функціонала, що включає суму функціонала нев'язки та складових, що враховують умови балансових рівнянь і початково-крайових умов, отримаємо постановку спряженої задачі [17].

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_m(t, r, z) + \frac{\partial^2}{\partial r^2} D_{\text{intra}_m}^n \psi_m = (q_m|_{r=R} - f) \cdot \delta(r - R), \quad (25)$$

$$r \in (0, R), \quad z \in \bigcup_{m=1}^{n+1} (l_{m-1}, l_m); l_0 = 0; l_{m+1} \equiv l < \infty, \quad t \in (0, T).$$

Часова умова

$$\psi_m(t, r, z)|_{t=T} = 0. \quad (26)$$

Крайові умови по змінній r

$$-D_{\text{intra}_m}^n \frac{\partial}{\partial r} \psi_m|_{r=0} = 0; \quad \psi_m|_{r=R} = 0, \quad r \in (0, R). \quad (27)$$

Розв'язок спряженої крайової задачі будуюмо з використанням різницевої схеми Кранка-Ніколсона [19]

Значення Ψ_j^{k+1} для $(k+1)$ -го часового шару визначаємо за відомими значеннями k -го часового шару за формулою

$$\Psi_{m_j}^{k+1} = \alpha_{m_j}^{\Psi} \cdot \Psi_{m_{j+1}}^{k+1} + \beta_{m_j}^{\Psi} \cdot \Psi_{m_j}^k. \quad (28)$$

Значення коефіцієнтів $\alpha_{m_j}^{\Psi}$ та $\beta_{m_j}^{\Psi}$ визначаємо за такими формулами:

$$\alpha_{m_1}^{\Psi} = -\frac{b_{m_1}^{\Psi} + a_{m_1}^{\Psi}}{d_{m_1}^{\Psi}}, \quad \beta_{m_1}^{\Psi} = \frac{g_{m_1}^{\Psi}}{a_{m_1}^{\Psi}}. \quad (\text{при } j = 1).$$

$$\alpha_{m_j}^{\Psi} = -\frac{b_{m_j}^{\Psi}}{a_{m_j}^{\Psi} \cdot \alpha_{m_{j-1}}^{\Psi} + d_{m_j}^{\Psi}}, \quad \beta_{m_j}^{\Psi} = \frac{f_{m_j}^{\Psi} + \beta_{m_j}^{\Psi}}{a_{m_j}^{\Psi} \cdot \alpha_{m_{j-1}}^{\Psi} + d_{m_j}^{\Psi}}. \quad (\text{при } 1 < j < L).$$

$$\Psi_{m_L}^{k+1} = \frac{\mu_{m_L}^{\Psi,k} - a_{m_L}^{\Psi} \cdot \beta_{m_{L-1}}^{\Psi}}{a_{m_L}^{\Psi} \cdot \alpha_{m_{L-1}}^{\Psi} + d_{m_L}^{\Psi}} \quad (\text{при } j = L).$$

$$\text{де } a_m^{\Psi} = b_m^{\Psi} = \sigma_m; \quad d_m^{\Psi} = -(1 + 2 \cdot \sigma_m); \quad \sigma_m = -\frac{D_{\text{intra}_m}}{R^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta X)^2}.$$

$$\mu_{m_j}^{\Psi,k} = \sigma_m \cdot (2 \cdot \Psi_{m_j}^k - \Psi_{m_{j+1}}^k - \Psi_{m_{j-1}}^k) - \Psi_{m_j}^k - F_{m_j}^k; \quad F_{m_j}^k = (q_m|_{r=R} - f_m) \cdot \delta(j \cdot \Delta r - R).$$

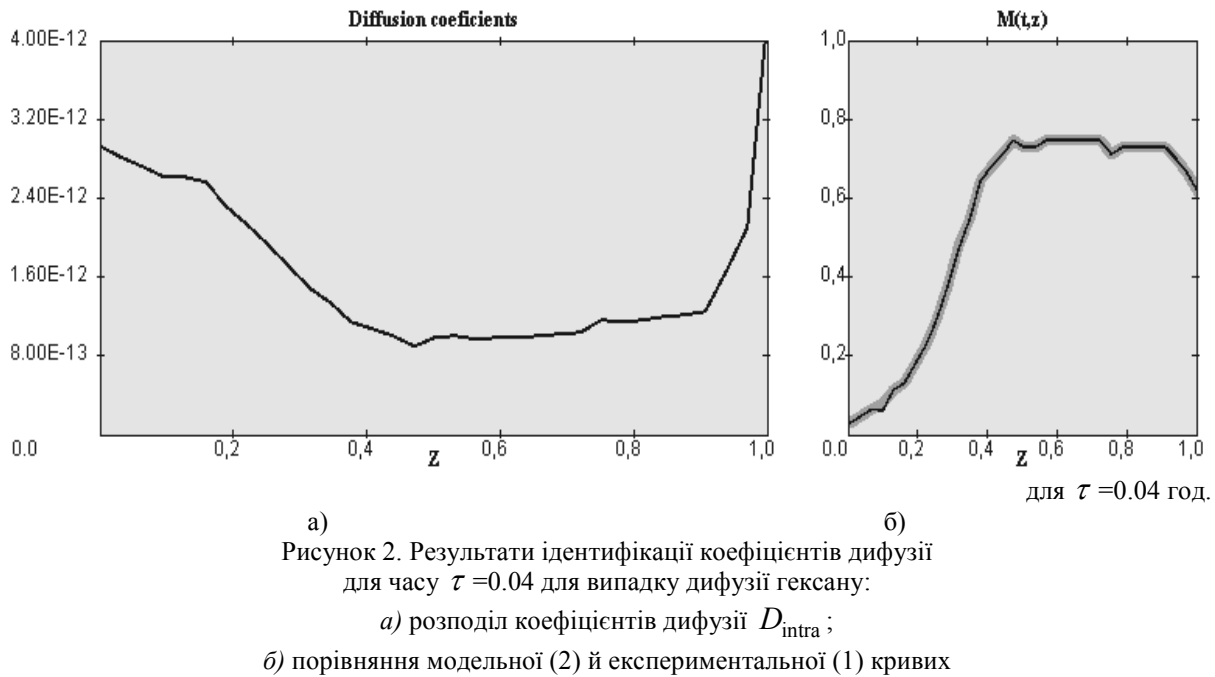
Визначення аналітичного виду градієнта функціонала. Використовуючи [16, 17], аналітичний вираз градієнта функціонала по компоненті D_{intra}

$$\nabla J_{D_{\text{intra}}}^n = \int_0^T \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \Psi dr dt \quad (29)$$

Чисельне моделювання та ідентифікація кінетичних параметрів системи. Застосовуючи методику градієнтної ідентифікації коефіцієнтів внутрішньочастинкового масопереносу D_{intra} , описану в [11], яка базується на використанні матриць стану системи $M(t_k, z_i, D_{\text{intra}}^{\theta})$, що відповідають сумарній накопиченій масі дифундованого компонента в порах частинок проведено процедуру ідентифікації коефіцієнтів дифузії для гексану.

При проведенні ідентифікації, матриця експериментальних даних заповнювалася значеннями розподілу сумарної поглиненої маси вздовж координати z для різних часових відрізків протікання процесу адсорбції, для чого використовувалися криві адсорбції газу гексан у пористих цеолітних каталізаторах [5].

Результати ідентифікації, що на рис. 2–4, представлені у вигляді залежностей від координати товщини шару нанопористого середовища z для різних моментів часу протікання процесу адсорбції. При чисельному моделюванні, значення інших дорівнювали: $l = 0.1 \text{ м}$, $R = 0.001 \text{ м}$, $\varepsilon_{\text{inter}} = 0.8$, $K = 0.8$.



На рис. 3. наведено ідентифіковані розподіли коефіцієнта дифузії D_{intra} а) і адсорбовану масу б) уздовж координати z (основного напрямку переносу) системи для процесу адсорбції гексану в момент часу $\tau = 0.04$ год. Як бачимо з рисунка, профіль адсорбованої маси має неоднорідний характер, і на ньому можна виділити три характеристичні зони. У вхідній частині каталітичного середовища (значення безрозмірної координати $z \in 1 < z \leq 0.8$) спостерігається деяке зростання значення адсорбованої маси і заповнення складає $0.6 \div 0.75$ одиниць. Для центральної зони ($z \in 0.8 < z \leq 0.5$) маємо більш-менш рівномірний розподіл, який є у межах $0.72 \div 0.75$. Далі (значення безрозмірної координати $z = 0.4 \div -0.0$) спостерігаємо експоненціальний спад значення поглиненої маси з 0.7 до 0.01 од.

Аналізуючи отриманий профіль відновленого коефіцієнта дифузії у внутрішньочастинковому просторі для часу $\tau = 0.04$ год, теж можемо виділити три характерних відрізка. На першому відрізку, при $z = 1.0 - 0.8$, спостерігаємо різке, експоненційне зменшення значення коефіцієнта дифузії від $4.0 \cdot 10^{-12}$ до $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}^2$. На відрізку $z = 0.8 - 0.5$ спостерігаємо, з незначними відхиленнями, повільне зменшення значення коефіцієнта до $9.1 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}^2$. І на останньому відрізку маємо лінійне зростання значення до величини $2.9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}^2$.

На рис. 3 наведено результати ідентифікації та значення адсорбованої маси для моментів часу $\tau = 0.50$ год. та $\tau = 3.83$ год. Порівнюючи отримані результати для усіх часових зрізів, можемо зауважити чітко виражену еволюцію профілів адсорбованої маси в бік їх збільшення з плином часу, так і значень коефіцієнтів дифузії в бік їх зменшення, що пов'язано з накопиченням адсорбованих молекул гексану в цеоліті.

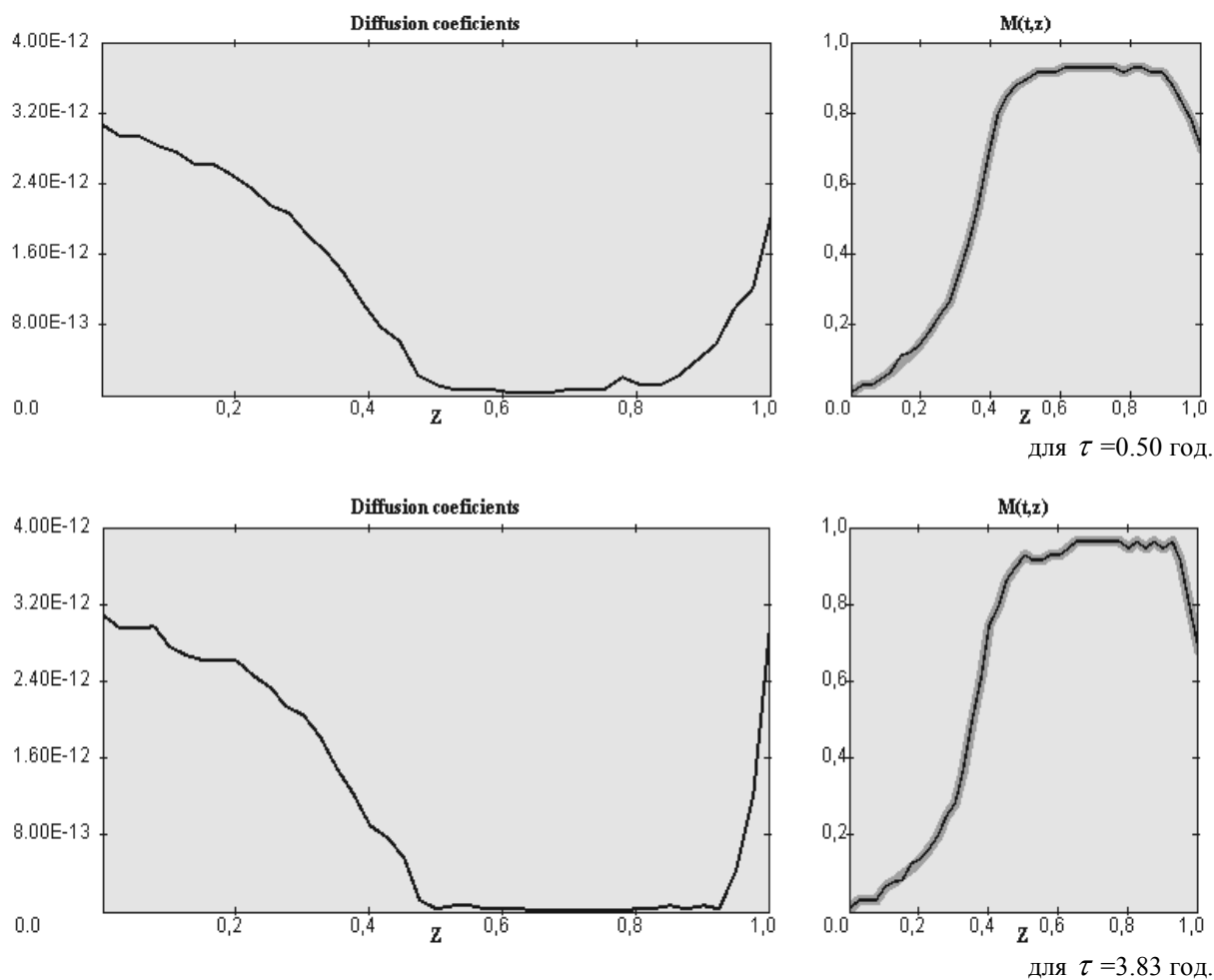


Рисунок 3. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії для часу $\tau = 0.50$ і $\tau = 3.83$ для випадку дифузії гексану:

- а) розподіл коефіцієнтів дифузії D_{intra} ;
 б) порівняння модельної (2) й експериментальної (1) кривих

Порівнюючи експериментальні та модельні розподіли поглиненої маси, побудовані із використанням ідентифікованих значень коефіцієнта дифузії для процесу адсорбції гексану, бачимо, що вони практично повністю співпадають (рис. 3б–4б).

Отримані результати дозволяють проводити ефективне моделювання кінетики процесу адсорбції в неоднорідних середовищах, що підтримується проведенням порівнянням модельних та експериментальних розподілів, їх можна застосовувати для дослідження умов рівноваги в каталітичних системах при дії різних факторів, для розроблення нових адсорбційних матеріалів та оптимізації технологічних процесів.

Висновок. Для моделі адсорбційного масопереносу в каталітичних пористих середовищах розроблено алгоритм градієнт-процедури ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики системи дифузійного масопереносу та отримано чисельні розподіли значень коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового переносу вздовж координати товщини середовища (головного напрямку перенесення) для різних часових зрізів. За результатами ідентифікації перевірено моделі на адекватність, виконано чисельне моделювання й проаналізовано концентраційні та градієнтні поля масопереносу.

Література

1. Kärger J. Diffusion and Adsorption in Porous Solids //Handbouk of Porous Solids // Kärger J. Ruthven D. Ed. by . F. Shuth, K.W. Sing and J.Weitkamp. Wiely-VCH Wenheim (Germyeny). – 2002. – P. 2089-2173.
2. Ruthven D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. – New York: Wiley-Interscience, 1984. – 464 p.
3. N’Gokoli-Kekele P. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed / N’Gokoli-Kekele P., Springuel-Huet, M.-A.,Fraissard J. // Adsorption.– 2002. – 8(3). – P. 35-44.
4. Kärger, J. Diffusion fundamentals / Kärger, J., Grinberg F., Heitjans P. – Leipziger Unviersite, Leipzig, 2005. – 615p.
5. F.D. Magalhães Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi-quantitative modeling of ¹²⁹Xe NMR experiments / F.D. Magalhães , R.L. Laurence , W.C. Conner ,M.-A. Springuel-Huet, F. Nosoy, J.Fraissard // J. Phys. Chem. B. – 1997. – v.101. – P. 2277-2284.
6. Petryk M. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure / Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. // Diffusion Fundamentals. – 2007. – 4. – P. 11.1-11.23.
7. Petryk M. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 / Petryk M., Fraissard J., Leclerc S., Canet D. // Catalysis Today, Elsevier. – 2008 – 139(3). – P. 234–240.
8. Petryk. M. Liquid Flowing from Porous particles During the Pressing of Biological Materials / Petryk. M., Vorobiev E. // Computer and Chem. Eng. Elsevier (Ireland), – 2007. – **31**. – P. 1336-1345.
9. Петрик М.Р. Математическое моделирование и визуализация системы многоуровневого массопереноса в неоднородных каталитических средах нанопористых частиц / М.Р. Петрик, Ж. Фрессард // Проблемы управления и информатики. – 2008. – №5.
10. Ленюк М.П. Математичне моделювання дифузійного масопереносу зі спектральним параметром для п–інтерфейсних неоднорідних і нанопористих напівобмежених середовищ / М.П. Ленюк, М.Р. Петрик // Волинський математичний вісник. – 2003. – Вип.1. – С. 69–95.
11. Петрик М.Р Математичне моделювання адсорбційного нелінійного масопереносу в каталітичних пористих середовищах / М.Р. Петрик, Д.М. Михалик // Вісник ТДТУ ім. І.Пулюя. – 2009. – № 4. – С. 193–198.
12. Петрик М.Р. Математическое моделирование масопереноса в симметрических неоднородных и нанопористых средах с системой п-интерфейсных взаимодействий // Кибернетика и системный анализ. – 2007. – №1. – С. 114–134.
13. Дейнека В.С. Численное решение обратных задач нестационарной теплопроводности для пласта / В.С. Дейнека, Н.А. Вещунова // Компьютерная математика. – 2008. – №2. – С.32–43.
14. Дейнека В.С. Модификация схемы Кранка-Николсона для решения уравнений конвективно-диффузионного переноса / В.С. Дейнека, Е.А. Евдин // Компьютерная математика. – 2006. – №3. – С.15–26.
15. Сергиенко И.В. Математическое моделирование и исследование процессов в неоднородных средах / И.В. Сергиенко, В.В. Скопецкий, В.С. Дейнека. – Киев: Наукова думка, 1991. – 432 с.
16. Дейнека В.С. Оптимальное управление неоднородными распределенными системами / В.С. Дейнека, И.В. Сергиенко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 506.
17. Сергиенко И.В. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем / И.В. Сергиенко, В.С. Дейнека. – Киев: Наукова думка, 2009. – 638с.
18. Алифанов О.М. Обратные задачи теплообмена / О.М. Алифанов. – М.: Машиностроение, 1988. – 280с.
19. Бахвалов Н.С. Численные методы / Н.С. Бахвалов. – М.: Наука, 1973. – 632с.

Отримано 1.03.2011